

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 39 713 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 39 713.1
22 Anmeldetag: 22. 11. 93
43 Offenlegungstag: 24. 5. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 07 C 11/02
C 07 C 2/10
C 08 F 10/00
C 08 F 4/76
C 08 F 4/80
C 08 F 4/64
C 08 F 4/70
// C 08 F 4/52

DE 43 39 713 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Vicari, Maximilian, 67141 Neuhofen, DE; Polanek,
Peter, Dr., 69469 Weinheim, DE

54 Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen zu hochlinearen Oligomeren und Katalysatoren dafür

57 Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C₂- bis C₆-Olefinen über einen Festbettkatalysator bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, wobei man einen Katalysator verwendet, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumoxid enthält, und neuer Fällungskatalysator dafür.

DE 43 39 713 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und Fällungskatalysatoren dafür.

5 Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Olefine mit 4 Kohlenstoffen stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Der jeweilige C₄-Schnitt, d. h. das Gemisch aus Butenen und Butanen eignet sich nach Abtrennung des Isobutens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Oktenen und Dodecenen. Sowohl die Oktene als auch Dodecene können nach Hydroformylierung und nachfolgender Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z. B. für die

10 Herstellung von Weichmachern Verwendung finden. Für den Einsatz als Weichmacheralkohol spielt der Verzweigungsgrad für die Eigenschaften des Weichmachers eine ausschlaggebende Rolle. Der Verzweigungsgrad wird durch den ISO-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen Fraktion angibt.

So tragen z. B. n-Oktene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum ISO-Index einer C₈-Fraktion bei. Je niedriger der ISO-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d. h. je niedriger der ISO-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxidierung und um so besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers. Ein niedriger ISO-Index z. B. bei Phthalatweichmachern wirkt sich günstig in bezug auf eine niedrige Flüchtigkeit und bessere Kältebruch-Temperatur des mit dem Weichmacher hergestellten Weich-PVC aus. Wenig verzweigte Oligomere aus niedrigen Olefinen sind zugänglich aus Umsetzungen sowohl an homogenen wie auch heterogenen Katalysatoren, die als aktive Komponente überwiegend Nickel enthalten. Es sind aber auch andere katalytisch aktive Metalle, wie Ruthenium (G. Braca, La Chimica e l'Industria, 56 (1974), 110—116), Palladium gemäß US 44 36 946 und Kupfer, Cobalt, Eisen, Chrom und Titan gemäß GB 824 002 beschrieben. Technische Bedeutung haben allerdings nur die nickelhaltigen Katalysatoren erlangt.

25 DE 28 55 423 offenbart als homogenen Katalysator ein System, das aus dem Nickel-II-Salz der Oktansäure, Ethylaluminiumdichlorid und einer freien Fettsäure besteht. Ein Katalysatorsystem dieser Art wird auch beim einzigen homogen katalysierten Verfahren von technischer Bedeutung zur Olefinoligomerisierung (Y. Chuvin, Chemistry and Industry, 1974, 375—378) eingesetzt.

Homogen katalysierte Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind problematisch einerseits wegen der Abtrennung des Katalysators, andererseits wegen der im Vergleich zu einer heterogenkatalytischen Fahrweise wesentlich höheren Katalysatorkosten pro Tonne Produkt. Bei der Abtrennung und Vernichtung des Katalysators, der in geradem Durchgang mit dem Einsatzproduktstrom durch die Anlage gefahren wird, entsteht außerdem schwermetall- und ammoniumhaltiges Abwasser, das entsprechend aufgearbeitet und entsorgt werden muß.

35 Neben den homogenen Katalysatoren sind auch zahlreiche heterogene Katalysatorsysteme auf Basis Nickel und Silicium beschrieben, die oftmals zusätzlich noch Aluminium enthalten und auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden.

US 5 169 824 offenbart beispielsweise die Herstellung eines Nickel-Fällungskatalysators auf Al₂O₃/SiO₂. Der Gehalt an NiO ist so abgestimmt, daß eine Einsichtsbelegung des Al₂O₃/SiO₂-Trägers, d. h. 0,07 bis 0,12 Gew.-% NiO pro 1 m² Trägeroberfläche erhalten wird.

40 Mit diesem Katalysator wird, bei für das Einsatzolefin trans-2-Buten überkritischen Bedingungen und unter Zugabe von Dekan als unterkritischem Lösungsmittel ein Umsatz im Autoklaven von 86%, eine C₈-Selektivität von 53% und ein ISO-Index von 1,3 in der C₈-Fraktion erhalten.

Nach DD 2 73 055 wird Nickel und Aluminium auf SiO₂ aufgefällt. Mit einem wasserstoffgesättigten Buten/Butan-Gemisch wird ein Umsatz von 57% zu Oligomeren mit 91% C₈-Selektivität und einem ISO-Index von 1,2 erreicht.

Ein Katalysator zur Codimerisierung von Propylen und n-Butenen kann nach DE 20 51 402 durch gemeinsames Ausfällen, ausgehend von einem Kieselsäuresol, einem Nickelsalz und kolloidalem Aluminiumoxid erhalten werden.

50 Nach EP 202 670 kann ein oligomerisierungsaktiver Katalysator durch Tränken von Aluminiumoxidformkörpern mit Ni-Salz, Calcinieren und Aktivieren durch Imprägnieren mit Aluminiumchlorid und Diethylaluminiumchlorid hergestellt werden.

Andere Katalysatoren können erhalten werden, indem man die an der Trägeroberfläche befindlichen positiv geladenen Teilchen, wie Protonen, Alkali- oder Erdalkali-Ionen gegen Nickel-Ionen austauscht. Dabei kommen unterschiedlichste Trägermaterialien zum Einsatz, z. B. gemäß R. Espinoza, Appl. Catal. 31 (1987), S. 259—266, amorphes Aluminiumsilikat, gemäß EP 261 730 Zeolith-Y mit Fe, Cu, La, Ca, Ni oder Co ausgetauscht, gemäß NL 8 500 459 Zeolithe vom ZSM-Typ, gemäß DE 23 47 235 ein X-Zeolith, oder gemäß US 5 134 242 ein Zeolith mit MCM-41-Struktur oder ein nickelhaltiger Zeolith hergestellt aus Cs oder Ba ausgetauschtem CZS-1 oder ultrastabiler hoch Si-haltiger Faujasit nach EP 329 305.

60 Außer diesen als Beispiele angeführten Katalysatoren sind z. B. Katalysatoren auf Basis halogenfreier Titan- bzw. Zirkonsalze auf Tonmasse gemäß US 5 146 030 und Katalysatoren mit disperser TiO₂-Phase auf SiO₂-einschichtbelegtem Al₂O₃ als Träger gemäß US 5 073 658 beschrieben.

Des weiteren sind gemäß US 5 113 034 Katalysatoren auf Basis NiO/ZrO₂/SO₄/SiO₂ oder TiO₂/SO₄ für die Oligomerisierung von Propen und Butenen beschrieben.

65 Bedingt durch die hohe Acidität des Trägermaterials werden mit den Katalysatoren, z. B. auf Basis Zeolith, oder supersauren Katalysatoren, wie ZrO₂/SO₄, TiO₂/SO₄, stark verzweigte Oligomere erhalten.

Bei hoher Acidität des Katalysators erfolgt die Oligomerisierung über einen kationischen Mechanismus, der für Butene als Einsatzstoff zwangsweise über das stabilere 2-Butyl-Kation größtenteils zu Dimethylhexenen und

Methylheptenen führt.

Für die Herstellung von Weichmachern wird aber — wie schon erläutert — eine möglichst hohe Linearität der Oligomeren, d. h. niedriger ISO-Index (max. 1—1,2) gefordert, um hochwertige Weichmacher zu erhalten.

Hochlineare Olefine werden erhalten, wenn die Oligomerisierung über einen koordinativen Mechanismus abläuft. Nur über den koordinativen Mechanismus können n-Oktene erhalten werden, die definitionsgemäß mit O zum ISO-Index der C₈-Fraktion beitragen.

Um die hohe Reaktionswärme, die bei der Oligomerisierung frei wird, wirtschaftlich nutzen zu können, d. h. z. B. die Reaktionswärme für die nachgeschalteten Trennkolonnen zu nutzen, ist es vorteilhaft, die Oligomerisierung oberhalb einer Reaktortemperatur von 160°C durchzuführen, wobei sich z. B. das eingesetzte Buten/Butan-Gemisch im überkritischen Zustand befindet.

Die hohe Reaktortemperatur stellt besondere Anforderungen an den Katalysator, die im wesentlichen in drei Punkten zusammengefaßt werden können:

1. Verhinderung der Bildung von höheren Oligomeren, die an der aktiven Oberfläche des Katalysators als Koks-Vorstufe haften.
2. Hohe Stabilität der hochdispersen NiO-Phase gegenüber Agglomeration.
3. Hohe Stabilität der aktiven NiO-Phase gegenüber Reduktion.

Es wurde nun gefunden, daß ein Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C₂- bis C₆-Olefinen über einem Festbettkatalysator bei erhöhtem Druck und Temperaturen über 160°C, mit guten Ausbeuten zu wenig verzweigten Oligomeren führt, wenn man einen Katalysator verwendet, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliziumoxid enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Oligomerisierung unter überkritischen Bedingungen in bezug auf das Einsatzmaterial durch, wobei man vorzugsweise keine zusätzlichen Lösungsmittel verwendet, die sich nicht im überkritischen Zustand befinden.

Erfindungsgemäß bewirkt der Zusatz von festem TiO₂ und/oder ZrO₂, daß die Nickeloxidphase im Katalysator hochdispers und hochstabil im bezug auf Reduktion zu metallischem Nickel vorliegt und so eine hohe Aktivität gewährleistet.

Die Bildung höherer Oligomere kann nach US 5 169 824 durch Einbringen dreiwertiger Metalloxide, wie Al₂O₃ oder Ga₂O₃, die acide Zentren im Katalysator erzeugen, inhibiert werden. Das Metalloxid kann nach dem Stand der Technik sowohl mit dem SiO₂-Träger mitgefällt, als auch durch Tränkung in den Katalysatorträger eingebracht werden. Dabei muß, um Oligomere mit möglichst hoher Linearität zu erhalten, die Einbringung und die Menge des Metalloids so abgestimmt sein, daß einerseits die Bildung großer Oligomeren inhibiert, andererseits die Acidität des Trägers nicht zu groß wird. Hierdurch wird gewährleistet, daß die Reaktion bevorzugt nach einem koordinativen Mechanismus abläuft.

Erfindungsgemäß kann bei gleichzeitigem Fällen der Metallsalzlösung und des Aluminiumsalzes eine minimal notwendige Trägeracidität eingestellt werden, so daß bei hoher Aktivität des Oligomerisierungskatalysators noch hochlineare Oligomere erhalten werden.

Es wurde nun ferner gefunden, daß bei der Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators, der die Oxide der Metalle, Nickel, Silicium, gegebenenfalls Aluminium und Titan und/oder Zirkon oder beide letztgenannten Metalloxide enthält, hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden, wenn man bei der Fällung der Metallsalzlösung mit Alkalicarbonatlösung einerseits die titanhaltige oder zirkonhaltige Komponente als festes Titandioxid bzw. Zirkondioxid oder Zirkonhydroxid vorlegt und andererseits die Aluminiumkomponente mit der Metallsalzlösung gleichzeitig mitfällt. Nach der Fällung wird die erhaltene Suspension filtriert, gewaschen, getrocknet und getempert.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Oligomerengemisches werden besonders vorteilhafte Ergebnisse erhalten, wenn die Fällung bei einer Temperatur von 30—90°C und einem pH-Wert von 5—9 und das Tempern bei einer Temperatur von 350—650°C durchgeführt wird. Dabei besteht die Katalysatormasse nach dem Tempern aus 0—30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkonoxid, 0—20 Gew.-% Aluminiumoxid, 10—70% Nickeloxid und als Rest Siliciumdioxid.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Oligomerisierungskatalysators wird z. B. im einzelnen so durchgeführt, daß man Alkaliwasserglas, vorzugsweise Natronwasserglas in wäßriger Lösung vermischt mit und festem Titandioxid vorlegt und bei konstantem pH-Wert die Metallsalzlösung, die die entsprechenden Metallsalzmengen von Nickel und Aluminium enthält, mit der Alkalicarbonatlösung vermischt, wobei die Metalle in Form eines Gemisches von Metallhydroxiden und Metallcarbonaten ausfallen. Als Metallsalze verwendet man vorzugsweise die Nitrate, Sulfate oder Acetate der Metalle. Der Metallsalzgehalt der Metallsalzlösung beträgt 30—40 Gew.-% an Nickelsalz und 10—15 Gew.-% Aluminiumsalz. Die Alkalicarbonatlösung ist 15—25, vorzugsweise 18—22 Gew.-%ig. Die Fällung wird bei einer Temperatur von 30—90°, vorzugsweise 60—80°C und einem pH-Wert von 5—9, vorzugsweise 6,5—7,5, durchgeführt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und so lange gewaschen, bis keine Anionen der gefällten Metallsalze mehr nachgewiesen werden können. Anschließend wird bei einer Temperatur von 150°C im Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen wird bei einer Temperatur von 350 bis 650°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, in einem Muffelofen oder Drehrohr getempert.

Die so erhaltene Katalysatormasse, die beim Tempern bei einer Temperatur von 900°C noch einen Glühverlust von ca. 5 bis 15 Gew.-% besitzt, enthält 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Titandioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% Aluminiumoxid, 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% Nickeloxid als Hauptbestandteil und Aktivkomponente und als Rest

Siliciumdioxid.

Diese Katalysatormasse wird vor dem Einsatz auf die übliche Weise tablettiert oder extrudiert. Zum Beispiel verpreßt man die Katalysatormasse unter Verwendung eines Tablettierhilfsmittels, vorzugsweise Graphit oder Stearinsäure, zu Tabletten mit den Dimensionen 3×3 mm, 5×5 mm, 6×3 mm oder Ringen mit z. B. 7 mm Außendurchmesser, 5 mm Höhe und 3 mm Lochdurchmesser. Wenn Stearinsäure als Tablettierhilfsmittel Anwendung findet, ist es vorteilhaft, die Katalysatorformkörper nochmals bei einer Temperatur von 350 bis 650°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, in einem Muffelofen oder Drehrohr zu tempern.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden vor dem Einsatz zweckmäßigerweise einer Konditionierung im trockenen Stickstoffstrom, z. B. bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 200—500°C, vorzugsweise 250 bis 450°C unterworfen, um noch enthaltenes Wasser aus dem Katalysator zu entfernen.

Diese neuen erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich hervorragend für die Oligomerisierung von Butenen in Buten/Butan-Gemischen bei Temperaturen oberhalb einer Reaktionstemperatur von 160°C, wobei mit hoher Ausbeute hochlineare dimere und trimere Olefine erhalten werden.

Dabei ist überraschend, daß trotz einer erhöhten Acidität im Katalysator, bedingt durch die Dotierung mit Aluminiumoxid, eine hohe Linearität der Dimeren- und Trimerenfraktion erhalten wird.

Weiterhin wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen von Umgebungstemperatur bis ca. 100°C (Flüssigphase) eine deutlich geringere Linearität der Dimeren- und Trimerenfraktion bewirken.

Für die Oligomerisierung von Butenen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren sind Reaktionstemperaturen von 60 bis 280°C, vorzugsweise 180 bis 210°C, bei Drücken von 20—300 bar, vorzugsweise 60—80 bar, vorteilhaft.

Beispiel 1

902,9 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (entspricht 225 g NiO) werden in vollentsalztem Wasser auf 3000 ml gelöst (Metallsalzlösung). 2000 ml vollentsalztes Wasser werden in einem Rührgefäß vorgelegt und 60,7 g feinteiliges Titandioxidpulver (entspricht 58,5 g TiO_2 100%) sowie 616 g Natronwasserglaslösung (entspricht 166,5 g SiO_2) unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird auf 70°C erwärmt und die Metallsalzlösung wird unter Rühren zugepumpt, bis sich ein pH-Wert von 7,0, gemessen mit einer Glaselektrode, einstellt. Dann wird in kontinuierlichem Strom gleichzeitig die Metallsalzlösung und 20-gew.-%ige Soda-Lösung zugegeben, wobei der mit der Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wird. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird noch 1 Stunde ohne Zugabe von weiterer Soda-Lösung nachgerührt. Die Fällung wird filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit kleiner 30 μS beträgt. Danach wird der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonatgemisch wird nun bei einer Temperatur von 500°C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert. Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-% NiO, 37 Gew.-% SiO_2 und 13 Gew.-% TiO_2 . Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu 3×3 -mm-Tabletten verpreßt.

Vergleichsbeispiel 1

902,9 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (entspricht 225 g NiO) werden in vollentsalztes Wasser auf 3000 ml gelöst (Metallsalzlösung). 2000 ml vollentsalztes Wasser wird in einem Rührgefäß vorgelegt und 832 g Natronwasserglaslösung (entspricht 225 g SiO_2) unter Rühren zugegeben. Der Ansatz wird auf 70°C erwärmt und die Metallsalzlösung unter Rühren zugepumpt, bis sich ein pH-Wert von 7,0, gemessen mit einer Glaselektrode, einstellt. Dann wird in kontinuierlichem Strom gleichzeitig die Metallsalzlösung und 20-gew.-%ige Soda-Lösung zugegeben, wobei der mit der Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wird. Nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung wird noch 1 Stunde ohne Zugabe von weiterer Soda-Lösung nachgerührt. Die Fällung wird filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit kleiner 30 μS beträgt. Danach wird der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonatgemisch wird nur bei einer Temperatur von 500°C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert. Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-% NiO, 50 Gew.-% SiO_2 . Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu (3×3) -mm-Tabletten verpreßt.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch 902,9 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (\approx 225 g NiO) und 348,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (\approx 45 g Al_2O_3) 76,5 g feinteiliges Titandioxidpulver (\approx 58,5 g TiO_2 100%) sowie 450 g Natronwasserglaslösung (\approx 121,5 g SiO_2) und arbeitet wie dort beschrieben auf.

Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung: 50 Gew.-% NiO, 27 Gew.-% SiO_2 , 10 Gew.-% Al_2O_3 und 13 Gew.-% TiO_2 . Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu (3×3) -mm-Tabletten verpreßt.

Vergleichsbeispiel 2

Man verfährt wie in Vergleichsbeispiel 1, verwendet jedoch in der Vorlage
76,5 g feinteiliges Titandioxidpulver ($\approx 58,5$ g TiO_2 100%),
62,8 g feinteiliges Böhmitpulver (≈ 45 g Al_2O_3 100%) sowie
450 g Natronwasserglaslösung ($\approx 121,5$ g SiO_2).

Der so erhaltene Katalysator hat folgende Zusammensetzung:

50 Gew.-% NiO ,
27 Gew.-% SiO_2 ,
10 Gew.-% Al_2O_3 und
13 Gew.-% TiO_2 .

Das Katalysatorpulver wird mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu (3×3)-mm-Tabletten verpreßt.

Beispiel 3

Die folgenden Umsetzungen wurden kontinuierlich unter Verwendung eines Festbettreaktors unter im Vergleich zum Eigendruck der Butene bzw. Butane erhöhtem Druck durchgeführt. Der Druck wird über die Reaktoreinsatzpumpe vor dem Reaktor erzeugt und über eine Druckhaltung nach dem Reaktor und nach der Reaktionsproduktkühlung entsprechend geregelt. Folgende Bedingungen wurden bei den Vergleichsversuchen konstant gehalten:

Einsatzproduktgemisch:

n-, i-Butan: 33 Gew.-%
1-Buten: 11 Gew.-%
trans-2-Buten: 35 Gew.-%
cis-2-Buten: 20 Gew.-%
i-Buten: 1 Gew.-%

Katalysatorbelastung: 0,5 kg/l · h.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Umsetzung mit dem erfindungsgemäßen Katalysator auf Basis $\text{NiO/SiO}_2/\text{TiO}_2$ und dem Vergleichskatalysator auf Basis NiO/SiO_2 gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 gegenübergestellt, um den Einfluß der TiO_2 -Dotierung zu zeigen.

Druck [bar]	70	
Temperatur [°C]	190	
Katalysator	gemäß Beispiel 1	gemäß Vergleichsbeispiel 1
Gesamt Buten-Umsatz [Gew.-%]	53	41
C_8 [Gew.-%]	73	78
C_{12} [Gew.-%]	20	17
C_{16+} [Gew.-%]	7	5
C_8 -Fraktion:		
Methylpentene	65	67
Dimethylhexene	7	9
Trimethylpentene	1	3
n-Oktene	24	21
ISO-Index	0,85	0,94

Bei höherem Umsatz wird ein Oligomerengemisch mit geringerem ISO-Index, also geringer Verzweigung, erhalten.

Beispiel 4

Der erfindungsgemäße Katalysator gemäß Beispiel 1 auf Basis 50 Gew.-% $\text{NiO}/37$ Gew.-% $\text{SiO}_2/13$ Gew.-% TiO_2 liefert die folgenden Ergebnisse in flüssiger Phase und im überkritischen Zustand im Bezug auf die eingesetzten Butene und Butane.

Druck [bar]	30	70
Temperatur [°C]	80	190
Gesamt Buten-Umsatz [Gew.-%]	54	53
C ₈ [Gew.-%]	72	73
C ₁₂ [Gew.-%]	20	20
C ₁₆₊ [Gew.-%]	8	7
C ₈ -Fraktion:		
Methylpentene	73	65
Dimethylhexene	16	7
Trimethylpentene	-	1
n-Oktene	11	24
ISO-Index	1,1	1,1

Bei nahezu gleichem Umsatz und gleichem ISO-Index wird die doppelte Menge der erwünschten n-Octene erhalten.

Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 3 beschrieben unter Verwendung der in Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen Katalysatoren und erhält folgendes Ergebnis:

Druck [bar]	70	
Temperatur [°C]	190	
Katalysator	gemäß Beispiel 2	gemäß Vergleichs- beispiel 2
Gesamt Buten-Umsatz [Gew.-%]	78	55
C ₈ [Gew.-%]	62	70
C ₁₂ [Gew.-%]	25	21
C ₁₆₊ [Gew.-%]	13	9
C ₈ -Fraktion:		
Methylpentene	68	64
Dimethylhexene	9	9
Trimethylpentene	2	3
n-Oktene	21	24
ISO-Index	0,92	0,91

Bei gleichem ISO-Index erhält man mit dem erfindungsgemäßen Katalysator einen deutlich höheren Umsatz.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C₂- bis C₆-Olefinen über einem Festbettkatalysator bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumoxid enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator gemäß Anspruch 5 verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oligomerisierung in der Reaktions-

zone bei überkritischer Temperatur und überkritischem Druck der eingesetzten Olefine durchführt und keine zusätzlichen Lösungsmittel verwendet, die sich in der Reaktionszone nicht im überkritischen Zustand befinden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man C₄-Olefine oligomerisiert und die Oligomerisierung bei Temperaturen von 60 bis 280°C und Drücken von 20 bis 300 bar durchführt.

5. Katalysatoren für die Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen gemäß Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus Nickeloxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid mit einem Gehalt an Nickeloxid von 10 bis 70 Gew.-%, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid, erhältlich durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wäßrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650°C.

6. Katalysatoren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung bei einer Temperatur von 30 bis 90°C und bei einem konstanten pH-Wert von 5 bis 9 durchgeführt wird.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)